

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)

Jong Jin Park et al.)

Group Art Unit:)

Application No.: 10/814,264)

Examiner:)

Filed: April 1, 2004)

Confirmation No.:)

For: PHOTSENSITIVE SEMICONDUCTOR)
NANOCRYSTALS, PHOTSENSITIVE)
COMPOSITION COMPRISING)
SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS)
AND METHOD FOR FORMING)
SEMICONDUCTOR NANOCRYSTAL)
PATTERN USING THE SAME)

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Republic of Korea

Patent Application No.: 10-2003-0073338

Filed: October 21, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said foreign application. Said prior foreign application is referred to in the oath or declaration and/or the Application Data Sheet. Acknowledgement of receipt of this certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: March 1, 2005

By: S.D. Boone Reg. No. 52,635
Charles F. Wieland III
Registration No. 33,096

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

BEST AVAILABLE COPY



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0073338

Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 10월 21일

Date of Application OCT 21, 2003

출원인 : 삼성전자주식회사

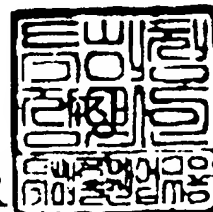
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004년 04월 23일

특 허 청

COMMISSIONER



온라인발급문서(발급문일자:2004.04.23 발급번호:5-5-2004-007217407)



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출 원 번 호 : 10-2003-0073338

Application Number

출 원 년 월 일 : 2003년 10월 21일

Date of Application OCT 21, 2003

출 원 인 : 삼성전자주식회사

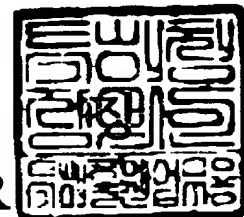
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004년 04월 23일

특 허 청

COMMISSIONER



온라인발급문서(발급문일자:2004.04.23 발급번호:5-5-2004-007217407)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2003. 10. 21
【발명의 명칭】	감광성 반도체 나노결정, 반도체 나노결정 패턴형성용감광성 조성물 및 이들을 이용한 패턴 형성 방법
【발명의 영문명칭】	Photosensitive Semiconductor Nanocrystal, Photosensitive Composition for Pattern Formation of Semiconductor Nanocrystal and Method of Patterning Nanocrystal using the same
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	김학제
【대리인코드】	9-1998-000041-0
【포괄위임등록번호】	2000-033491-4
【대리인】	
【성명】	문혜정
【대리인코드】	9-1998-000192-1
【포괄위임등록번호】	2000-033492-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박종진
【성명의 영문표기】	PARK, Jong Jin
【주민등록번호】	631015-1005821
【우편번호】	471-837
【주소】	경기도 구리시 인창동 665-1 삼보아파트 309-703
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장은주
【성명의 영문표기】	JANG, Eun Joo
【주민등록번호】	701103-2690614

【우편번호】 442-814
【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 1028-12번지 401호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 전신애
【성명의 영문표기】 JUN,Shin Ae
【주민등록번호】 730805-2850510
【우편번호】 463-500
【주소】 경기도 성남시 분당구 구미동 하얀마을 주공5단지아파트 505-40
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 안태경
【성명의 영문표기】 AHN,Tae Kyung
【주민등록번호】 710508-1017511
【우편번호】 133-847
【주소】 서울특별시 성동구 용답동 226-4 대일빌라 다동 105호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 이성훈
【성명의 영문표기】 LEE,Sung Hun
【주민등록번호】 720122-1682911
【우편번호】 449-901
【주소】 경기도 용인시 기흥읍 농서리 산 14번지 기숙사 A동 418호
【국적】 KR
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.대리인
 김학제 (인)대리인
 문혜정 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 27 면 27,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 0 항 0 원
【합계】 56,000 원
【첨부서류】 1.요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 감광성 반도체 나노 결정 및 이를 이용한 패턴 형성 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 감광성 작용기를 가진 화합물로 표면 배위된 반도체 나노결정, 반도체 나노결정의 감광성 조성물 및, 상기 감광성 반도체 나노결정 또는 상기 조성물로부터 필름을 형성하고 이를 노광 및 현상하여 반도체 나노결정의 패턴을 수득하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 별도의 주형을 사용하거나 마스크의 분리 과정 없이, 필름형성, 노광 및 현상의 간단한 공정을 통해 화합물 반도체 나노결정의 패턴을 형성할 수 있으며, 수득된 반도체 나노결정의 패턴은 패턴 형성 전 반도체 나노결정과 동일한 발광특성을 나타내므로, 유·무기 혼합물을 포함하는 전기 발광소자에서 유용하게 사용할 수 있다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

감광성 반도체 나노결정, 반도체 나노결정 패턴형성용 감광성 조성물 및 이들을 이용한 패턴 형성 방법{Photosensitive Semiconductor Nanocrystal, Photosensitive Composition for Pattern Formation of Semiconductor Nanocrystal and Method of Patterning Nanocrystal using the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 감광성 작용기를 가진 화합물로 표면배워된 반도체 나노결정의 모식도이고;

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 수득한 반도체 나노결정의 패턴사진이며;

도 3은 본 발명의 실시예 3에 따라 수득한 반도체 나노결정의 패턴사진이고;

도 4는 본 발명의 실시예 4에 따라 수득한 반도체 나노결정의 패턴사진이며;

도 5는 도 4의 반도체 나노결정 패턴의 1000배 확대한 광학 현미경 사진과 AFM 이미지이고;

도 6은 본 발명의 실시예 6에 따라 수득한 전기 발광 소자의 발광 스펙트럼이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<7> 본 발명은 감광성 반도체 나노 결정 및 이를 이용한 패턴 형성 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 감광성 작용기를 가진 화합물로 표면 배워된 반도체 나노결정, 반도체 나노결정

의 감광성 조성물 및, 상기 감광성 반도체 나노결정 또는 상기 조성물로부터 필름을 형성하고 이를 노광 및 현상하여 반도체 나노결정의 패턴을 수득하는 방법에 관한 것이다.

- <8> 화합물 반도체 나노 결정 (또는 양자점: quantum dot)은 양자 제한 효과에 의하여 반도체 물질 자체의 특성 에너지 밴드 갭이 변화하는 현상을 보인다. 이러한 양자점 물질의 특성, 구조, 형태, 크기 등을 조절하여 해당 밴드 갭을 적절히 변화시키면 다양한 에너지 준위를 만들어 낼 수 있다.
- <9> 최근에는 소정의 유기 용매내에 전구체 물질을 넣어 다양한 크기의 나노결정을 성장시키는 화학적인 습식방법이 많이 시도되고 있다. 상기 방법의 경우, 결정이 성장되면서 유기 용매가 양자점 결정 표면을 배워하는 분산제의 역할을 하게 되어 양자점의 성장을 나노 크기로 조절할 수 있다. MOCVD(metal organic chemical deposition)나 MBE(molecular beam epitaxy)와 같은 기상 증착법의 경우, 제조된 양자점의 크기와 형태의 균일도 또는 밀도를 조절하는 것이 매우 어려운 것과는 대조적으로, 화학적 습식방법은 사용되는 전구체의 농도, 유기용매의 종류, 합성 온도, 시간 등을 적절히 조절함으로써 다양한 크기의 양자점을 균일합성할 수 있다는 장점이 있다.
- <10> 그러나, 화학적 습식 방법에 의하여 합성된 양자점은 보통 톨루엔, 클로로포름 등과 같은 유기용매에 분산되어 있으므로, 이를 전자 소자 등으로 응용하기 위하여 박막화 기술과 더불어 특정한 부분에만 양자점 박막을 형성하는 패턴화 기술이 요구된다. 지금까지 발표된 나노결정의 패턴화 기술들은, 주로 기상 증착에 의해 양자점을 패턴화 하는 방법으로, 이러한 방법들은 양자점의 크기와 형태의 균일도 및 밀도 등을 조절하기 까다롭다는 단점을 가지고 있다 (APL, 1997, 70, 3140).

<11> 또한, 이와 관련하여 USP 제5,559,057호는 양자점을 기상 증착하거나 만들어진 양자점을 스프레이 등의 방법으로 뿌릴 때, 마스크를 사용하여 마스크가 덮이지 않은 부분에 양자점들이 쌓이도록 한 후 E-beam을 조사하여 박막을 형성시키고 마스크를 제거함으로써 패턴을 형성시키는 방법을 개시하고 있고, USP 제6,139,626호는 패턴이 가능한 주형물질의 기공구조 안에 나노결정을 채워 넣어 간접적으로 나노결정의 패턴을 형성하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 패턴화 방법들은 에너지가 큰 E-beam을 사용하고 마스크를 제거(lift-off)하는 등의 공정상의 번거로움을 가지거나, 주형을 사용함으로써 주형물질에 따라 패턴성능이 달라지고 패턴화할 수 있는 물질이 제한되는 등의 단점을 가지고 있다.

<12> 한편, 양자점의 박막 형성과 관련하여, USP 제 5,751,018호는 금속기판 위에 형성된 자기조립 단일막의 말단기를 이용하여 나노결정을 배열하는 방법을 개시하고 있고, USP 제 6,602,671호는 고분자 지지체에 양자점을 분산 및 결합시키는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 기술들은 본질적으로 패턴화를 위한 것이 아니어서 직접적으로 패턴형성에 적용하기는 어렵다.

<13> 따라서, 당해 기술 분야에는, 다양한 종류의 기판 상에 주형을 사용하거나 고진공 및 고온을 요하는 증착공정을 거치지 않고 간단한 방법으로 반도체 나노결정의 패턴을 형성하는 기술에 대한 요구가 있어왔다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<14> 본 발명자들은 상기 문제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 통상 화학적 습식방법으로 제조된 반도체 나노결정에 있어, 감광성 작용기를 가진 화합물을 나노결정의 응집방지를 위해 표면에 배위시키는 분산제로서 사용한 감광성 반도체 나노결정을 이용하거나, 상기 감광성 반도체 나노결정 또는 통상의 반도체 나노결정을 특정한 광경화성 (photocurable) 화합물과 균일 혼합한 조성물을 이용하여 반도체 나노결정의 필름을 형성하고, 상기 필름을 UV 등 전자기와 선택적으로 노광하면, 노광부분에서 가교반응이 일어나 반도체 나노결정의 망목구조 (network)가 형성되어 상기 필름을 적절한 용매로 현상할 경우 반도체 나노결정의 네가티브 패턴을 용이하게 형성할 수 있고, 나아가, 수득된 나노결정 패턴이 노광 전 나노결정에 상응하는 우수한 발광특성을 가짐을 확인하고 본 발명에 이르게 되었다.

<15> 결국 본 발명은 증착 또는 주형의 사용 등 번거로운 공정없이 간단하게 반도체 나노결정의 패턴을 수득할 수 있는, 감광성 반도체 나노결정 및 반도체 나노결정의 감광성 조성물의 제공과, 이들을 이용한 패턴 형성방법의 제공을 위한 것이다.

【발명의 구성】

<16> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 한 측면에 따르면, 감광성 작용기를 가진 화합물로 표면 배위된 감광성 반도체 나노결정이 제공된다.

<17> 본 발명의 다른 한 측면에 따르면, i) 상기 감광성 반도체 나노결정 또는 통상의 반도체 나노결정 및 ii) 광경화성 화합물로서 1 이상의 아크릴기 또는 비닐기를 가진 고분자 또는 에스테르계 화합물을 포함한 반도체 나노결정 패턴 형성용 감광성 조성물이 제공된다.

<18> 본 발명의 또 다른 한 측면에 따르면, a) 상기 감광성 반도체 나노결정의 분산액 또는 상기 감광성 조성물의 분산액으로부터 반도체 나노결정의 필름을 수득하는 단계; b) 상기 필름을 전자기파에 선택적으로 노광하는 단계; 및 c) 노광된 필름을 현상하는 단계를 포함하는 반도체 나노결정의 패터닝 방법이 제공된다.

<19> 마지막으로, 본 발명의 또 다른 한 측면에 따르면, 본 발명의 방법으로 수득한 반도체 나노결정을 포함한 발광 소자가 제공된다.

<20> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

<21> 감광성 반도체 나노결정

<22> 본 발명의 감광성 반도체 나노결정은, 그 표면에 감광성 작용기를 가진 화합물이 배위되도록 한 반도체 나노결정이다(참조: 도 1).

<23> 본 발명에서 사용가능한 반도체 나노결정은 금속 전구체를 이용하는 화학적 습식방법에 의해 제조된 모든 반도체 나노결정을 포함한다. 예를 들어, 상기 반도체 나노결정은 소정의 금속 전구체를, 필요에 따라 분산제 존재 하에, 유기용매에 주입하고 일정한 온도에서 결정을 성장시키는 방법으로 제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에서 사용가능한 반도체 나노 결정은 II-IV족, III-IV족, V족 나노결정 또는 이들의 혼합물이다. 보다 바람직한 반도체 나노결정의 예는 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, GaN, GaP, GaAs, InP 및 InAs을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 경우에 따라, 2 종 이상의 나노결정 화합물이 단순 혼합상태로 존재하는 나노 입자, 혹은, 코어-셸(core-shell) 구조를 가진 결정

또는 그래디언트(gradient) 구조를 가진 결정과 같이 동일 결정 내에 2 종 이상의 화합물 결정이 부분적으로 나뉘어져 존재하는 혼합결정, 또는 2 종 이상의 나노결정 화합물의 합금을 사용할 수도 있다.

<24> 본 발명에 있어, 상기 반도체 나노결정의 표면을 배위하는 감광성 화합물은 이중결합 또는 아크릴기와 같은 광반응성의 작용기가, 선택적으로 알킬렌기, 아마이드기, 페닐렌기, 바이페닐렌기, 에스테르기, 에테르기 등을 통해, 시아나이드, SH, 아민, 카르복시기, 포스포닉산기(phosphonic acid group)등의 링커와 연결된 화합물으로써, 바람직하게는 하기 화학식 1로 나타내어지는 화합물이다:

<25> 【화학식 1】



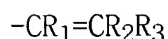
<26> [상기 식에서, X는 NC-, HOOC-, HRN-, POOOH-, RS- 또는 RSS- (이 때, R는 수소이거나, 탄소수 1 내지 10 의 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소기이고) 이고; A는 직접결합이거나, 지방족 유기기, 페닐렌기 또는 비페닐렌기이고; B는 중간 또는 말단에 -CN, -COOH, 할로젠기, 탄소수 1 내지 5의 할로젠화 알킬, 아민기, 탄소수 6 내지 15의 방향족 탄화수소기, 또는, F, Cl, Br, 할로젠화 알킬, R'O- (이 때, R'은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬임), -COOH, 아민기 혹은 -NO₂로 치환된 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기를 가질 수 있는, 1 이상의 탄소-탄소 이중결합을 포함한 유기기이다].

<27> 보다 바람직하게, 상기 화학식 1 중 A의 지방족 유기기는 -(CR₂)_n- (이 때, R은 수소이거나, 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, n은 1 내지 30 의 정수임)와 같은 포화 지방족 탄화수소기, 에스테르 잔기(-COO-)를 포함한 지방족 에스테르기, 아마이드 잔기 (-NHCO-)를 포함한 지방족 아마이드기, 옥시 카르보닐 잔기(-OCO-)를 포함한 지방족 옥시카르보닐기 또는 에

테르 잔기(-O-)를 포함한 지방족 에테르기이다. 상기 지방족 유기기는 탄소수 1 ~ 5의 알킬가지를 가지거나,쇄 중간에 히드록시, 아민 또는 티올기의 치환기를 가질 수 있다.

<28> 또한, 바람직하게는, 상기 화학식 1 중 B는 하기 화학식 2를 가지는 유기기이다:

<29> 【화학식 2】



<30> [상기 식에서, R_1 은 수소, $-COOH$, 할로젠기, 탄소수 1 내지 5의 알킬 혹은 할로젠화 알킬기이고, R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 30의 알킬, $-CN$, $-COOH$, 할로젠기, 탄소수 1 내지 5의 할로젠화 알킬기, 1 이상의 탄소-탄소 이중결합을 포함한 탄소수 2 내지 30의 불포화 지방족 탄화수소기, 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기 또는, 1 이상의 수소가 F, Cl, Br, 히드록시, 탄소수 1 내지 5의 할로젠화 알킬, 아민기, $R'O-$ (이 때, R' 은 탄소수 1 내지 5의 알킬임), $-COOH$ 혹은 $-NO_2$ 로 치환된 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기임].

<31> 상기 화학식 2의 R_2 및 R_3 에 있어, 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 1 이상의 탄소-탄소 이중결합을 포함한 탄소수 2 내지 30의 불포화 지방족 탄화수소기는 알킬가지를 가지거나, 필요에 따라쇄 중간 또는 말단에 히드록시기, 카르복시기 등의 작용기를 가질 수도 있고, 상기 불포화 지방족 탄화수소기에서 이중결합의 수는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 3 이하이다.

<32> 상기 화학식 1로 나타내어지는 화합물의 바람직한 예는 메타크릴산 (methacrylic acid), 크로톤산 (crotonic acid), 비닐아세트산 (vinylacetic acid), 티그린산 (tiglic acid), 3,3-디메틸메타크릴산 (3,3-dimethylacrylic acid), 트랜스-2-펜텐산 (trans-2-pentenoic acid),

4-펜텐산(4-pentenoic acid), 트랜스-2-메틸-2-펜텐산 (trans-2-methyl-2-pentenoic acid), 2,2-디메틸-4-펜텐산 (2,2-dimethyl-4-pentenoic acid), 트랜스-2-헥센산(trans-2-hexenoic acid), 트랜스-3-헥센산 (trans-3-hexenoic acid), 2-에틸-2-헥센산 (2-ethyl-2-hexenoic acid), 6-헵텐산 (6-heptenoic acid), 2-옥텐산 (2-octenoic acid), 시트로넬린산 (citronellic acid), 운데실렌산 (undecylenic acid), 미리스톨레산 (myristoleic acid), 팔미톨레산 (palmitoleic acid), 올레산 (oleic acid), 엘라이드산(elaidic acid), 시스-11-엘코센산(cis-11-elcosenoic acid), 유르산(euric acid), 너르본산 (nervonic acid), 트랜스-2,4-펜타디엔산 (trans-2,4-pentadienoic acid), 2,4-헥사디엔산 (2,4-hexadienoic acid), 2,6-헵타디엔산 (2,6-heptadienoic acid), 제란산 (geranic acid), 리놀레산 (linoleic acid), 11,14-에이코사디엔산 (11,14-eicosadienoic acid), 시스-8,11,14-에이코사트리엔산 (cis-8,11,14-eicosatrienoic acid), 아라키돈산 (arachidonic acid), 시스-5,8,11,14,17-에이코사펜타엔산 (cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenoic acid), 시스-4,7,10,13,16,19-도코사헥사엔산 (cis-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid), 푸마르산 (fumaric acid), 말레산 (maleic acid), 이타콘산 (itaconic acid), 시라콘산 (citraconic acid), 메사콘산 (mesaconic acid), 트랜스-글루타콘산 (trans-glutaconic acid), 트랜스-베타-히드로뮤콘산 (trans-beta-hydromuconic acid), 트랜스-트라우마트산 (trans-traumatic acid), 트랜스 뮤콘산 (trans-muconic acid), 시스-아코니트산 (cis-aconitic acid), 트랜스-아코니트산 (trans-aconitic acid), 시스-3-클로로아크릴산 (cis-3-chloroacrylic acid), 트랜스-3-클로로아크릴산 (trans-3-chloroacrylic acid), 2-브로모아크릴산 (2-bromoacrylic acid), 2-(트리플루오로메틸)아크릴산 (2-(trifluoromethyl)acrylic acid), 트랜스-스티릴아세트산 (trans-styrylacetic acid), 트랜스-신남산 (trans-cinnamic acid), 알파-메틸신남

출력 일자: 2004/4/23

산 (alpha-methylcinnamic acid), 2-메틸신남산 (2-methylcinnamic acid), 2-플루오로신남산 (2-fluorocinnamic acid), 2-(트리플루오로메틸)신남산 (2-(trifluoromethyl)cinnamic acid), 2-클로로신남산 (2-chlorocinnamic acid), 2-메톡시신남산 (2-methoxycinnamic acid), 2-히드록시신남산 (2-hydroxycinnamic acid), 2-니트로신남산 (2-nitrocinnamic acid), 2-카르복시신남산 (2-carboxycinnamic acid), 트랜스-3-플루오로신남산 (trans-3-fluorocinnamic acid), 3-(트리플루오로메틸)신남산 (3-(trifluoromethyl)cinnamic acid), 3-클로로신남산 (3-chlorocinnamic acid), 3-브로모신남산 (3-bromocinnamic acid), 3-메톡시신남산 (3-methoxycinnamic acid), 3-히드록시신남산 (3-hydroxycinnamic acid), 3-니트로신남산 (3-nitrocinnamic acid), 4-메틸신남산 (4-methylcinnamic acid), 4-플루오로신남산 (4-fluorocinnamic acid), 트랜스-4-(트리플루오로메틸)-신남산 (trans-4-(trifluoromethyl)-cinnamic acid), 4-클로로신남산 (4-chlorocinnamic acid), 4-브로모신남산 (4-bromocinnamic acid), 4-메톡시신남산 (4-methoxycinnamic acid), 4-히드록시신남산 (4-hydroxycinnamic acid), 4-니트로신남산 (4-nitrocinnamic acid), 3,3-디메톡시신남산 (3,3-dimethoxycinnamic acid), 4-비닐벤조산 (4-vinylbenzoic acid), 알릴 메틸설파이드 (Allyl methyl sulfide), 알릴디설파이드 (allyl disulfide), 디알릴아민 (diallyl amine), 올레일아민 (oleylamine), 3-아미노-1-프로판올 비닐 에테르 (3-amino-1-propanol vinyl ether), 4-클로로신나모니트릴 (4-chlorocinnamionitrile), 4-메톡시신나모니트릴 (4-methoxycinnamionitrile), 3,4-디메톡시신나모니트릴 (3,4-dimethoxycinnamionitrile), 4-디메틸아미노신나모니트릴 (4-dimethylaminocinnamionitrile), 아크릴로니트릴 (acrylonitrile), 알릴시아나이드 (allyl cyanide), 크로토니트릴 (crotononitrile), 메타크릴로니트릴 (methacrylonitrile), 시스-2-펜텐니트릴 (cis-2-pentenitrile), 트랜스-3-펜텐니트릴

(trans-3-pentenitrile), 3,7-디메틸-2,6-옥타디엔니트릴

(3,7-dimethyl-2,6-octadienenitrile), 및 1,4-디시아노-2-부텐 (1,4-dicyano-2-butene)을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

<33> 본 발명에 따른 감광성 반도체 나노결정을 제조하기 위해서는 소망하는 나노결정 화합물을 제공할 수 있는 금속 전구체를 이용하여 나노 결정을 제조한 후, 이를 다시 유기용매에 분산시켜 상기 화학식 1로 나타내어지는 감광성 화합물로 처리하여 제조할 수 있다. 처리 방법은 특별히 제한되지 않으며, 나노결정의 분산액을 감광성 화합물의 존재 하에 환류시켜 제조할 수 있다. 환류시간, 온도, 감광성 화합물의 농도 등은 나노결정을 배워하는 감광성 화합물, 분산용매, 나노결정에 따라 적절히 선택할 수 있다. 이 경우, 일단 멀캅토 프로판올과 같이 말단 반응성기를 가진 분산제를 먼저 나노결정의 표면에 배워시킨 후, 이를 상기 말단 반응성과 반응할 수 있는 감광성 화합물 (예를 들어, 메타크릴로일 클로라이드)로 반응시켜 최종적으로 감광성 화합물로 표면 배워된 나노결정을 수득할 수도 있다.

<34> 대안으로써, 상기 감광성 작용기를 갖는 화합물의 존재하에 적절한 금속 전구체를 유기 용매내에 주입하여 소정의 온도에서 결정을 성장시킴으로써 직접 감광성 화합물이 표면 배워된 반도체 나노결정을 수득할 수도 있다. 유기 용매의 종류, 결정 성장온도, 전구체 농도 등은 사용하는 감광성 화합물, 제조되는 반도체 결정의 종류, 크기, 형태에 따라 적절히 조절할 수 있다.

<35> 도 1은 본 발명 따른 감광성 반도체 나노결정의 한 바람직한 구현예를 모식적으로 나타낸 도이다. 상기 도에서, X는 링커로써 반도체 나노결정과 아크릴기 또는 비닐기와 같은 감광성 작용기를 결합(binding)하는 역할을 하고 있다. 감광성 작용기를 가진 화합물들이 반도체

나노결정의 표면을 배위하는 정도는 나노 결정과 감광성 작용기를 갖는 화합물을 적절한 비율로 혼합하는 방법에 의해 조절할 수 있다.

<36> 반도체 나노결정 패턴형성용 감광성 조성물

<37> 본 발명에 따른 감광성 조성물은 i) 반도체 나노결정 및, ii) 광경화성 화합물로서 1 이상의 아크릴기 및/또는 비닐기를 가진 고분자, 에스테르계 화합물, 또는 에테르계 화합물을 포함하며, 두 성분을 균일하게 혼합하여 제조한다.

<38> 상기 조성물에서, 반도체 나노결정으로는 통상의 반도체 나노결정을 사용하거나, 본 발명에 따른 감광성 반도체 나노결정을 사용할 수 있다. 감광성 작용기를 가진 화합물로 표면 배위된 본 발명의 감광성 반도체 나노결정을 사용할 경우, 감광성 작용기를 가진 화합물을 표면에 치환하는 과정을 거치지 않는 점에서 추가로 유리하다. 상기 조성물에서 사용가능한 반도체 나노결정에 대해서는 전술한 바와 같다.

<39> 한편, 상기 조성물에서 광경화성 화합물은 바람직하게는 1 이상의 아크릴기 및/또는 비닐기를 포함하는 다관능성 아크릴레이트계 화합물 또는 다관능성 폴리알킬렌옥사이드 화합물이거나, 혹은 1 이상의 아크릴기 및/또는 비닐기를 포함하는 폴리실록산계 중합체이다.

<40> 상기 광경화성 화합물의 바람직한 예는 아릴옥시레이티드 시클로헥실 디아크릴레이트 (Allyloxyated cyclohexyl diacrylate), 비스(아크릴옥시 에틸)히드록실 이소시아뉴레이트 [Bis(acryloxy ethyl)hydroxyl isocyanurate], 비스(아크릴옥시 네오펜틸글리콜)아디페이트 [Bis (acryloxy neopentylglycol) adipate], 비스페놀A 디아크릴레이트 (Bisphenol A diacrylate), 비스페놀A 디메타크릴레이트 (Bisphenyl A dimethacrylate), 1,4-부탄디올 디아

크릴레이트 (1,4-butanediol diacrylate), 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트 (1,4-butanediol dimethacrylate), 1,3-부틸렌글리콜 디아크릴레이트 (1,3-butyleneglycol diacrylate), 1,3-부틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (1,3-butyleneglycol dimethacrylate), 디시클로펜타닐 디아크릴레이트 (dicyclopentanyl diacrylate), 디에틸렌글리콜디아크릴레이트 (diethyleneglycol diacrylate), 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트 (diethyleneglycol dimethacrylate), 디펜타에리쓰롤헥사아크릴레이트 (dipentaerythriol hexaacrylate), 디펜타에리쓰롤모노히드록시헥사아크릴레이트 (dipentaerythriol monohydroxy hexaacrylate), 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 (ditrimethylolpropane tetraacrylate), 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (ethyleneglycol dimethacrylate), 글리세롤메타크릴레이트 (glycerol methacrylate), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 (1,6-hexanediol diacrylate), 네오펜틸글리콜 디메타크릴레이트 (neopentylglycol dimethacrylate), 네오펜틸글리콜 히드록시피바레이트 디아크릴레이트 (neopentylglycol hydroxypivalate diacrylate), 펜타에리쓰리톨 트리아크릴레이트 (pentaerythritol triacrylate), 펜타에리쓰리톨 테트라아크릴레이트 (pentaerythritol tetraacrylate), 인산 디메타크릴레이트 (phosphoric acid dimethacrylate), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (polyethyleneglycol diacrylate), 폴리프로필렌글리콜 디아크릴레이트 (polypropyleneglycol diacrylate), 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (tetraethyleneglycol diacrylate), 테트라브로모비스페놀 A 디아크릴레이트 (tetrabromobisphenol A diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디비닐에테르 (triethyleneglycol divinylether), 트리글리세롤 디아크릴레이트 (triglycerol diacrylate), 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 (trimethylolpropane triacrylate), 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트 (tripropyleneglycol diacrylate), 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아뉴레이트 [tris(acryloxyethyl)isocyanurate], 인산 트리아크릴레이트 (phosphoric acid

triacrylate), 인산 디아크릴레이트 (phosphoric acid diacrylate), 아크릴산 프로파길 에스테르 (acrylic acid propargyl ester), 말단에 비닐기를 가진 폴리디메틸실록산 (Vinyl terminated Polydimethylsiloxane), 말단에 비닐기를 가진 디페닐실록산-디메틸실록산 공중합체 (Vinyl terminated diphenylsiloxane-dimethylsiloxane copolymer), 말단에 비닐기를 갖는 폴리페닐메틸실록산 (Vinyl terminated Polyphenylmethylsiloxane), 말단에 비닐기를 갖는 트리플루오로메틸실록산-디메틸실록산 공중합체 (Vinyl terminated trifluoromethylsiloxane-dimethylsiloxane copolymer), 말단에 비닐기를 갖는 디에틸실록산-디메틸실록산 공중합체 (Vinyl terminated diethylsiloxane-dimethylsiloxane copolymer), 비닐메틸실록산 (Vinylmethylsiloxane), 말단에 모노메타크릴옥시프로필기를 갖는 폴리디메틸실록산 (Monomethacryloyloxypropyl Terminated Polydimethyl siloxane), 말단에 모노비닐기를 갖는 폴리디메틸실록산 (Monovinyl Terminated Polydimethyl siloxane), 또는 말단에 모노알릴기 또는 모노트리메틸실록시기를 갖는 폴리에틸렌 옥사이드 (Monoallyl-mono trimethylsiloxyl terminated polyethylene oxide)을 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

<41> 본 발명에 따른 조성물에서 i) 반도체 나노결정과, ii) 감광성 화합물 간의 조성비는 특별히 제한되지는 않으며, 광경화성 (경화속도, 경화필름 상태)과 감광성 화합물과 나노 결정의 배위능 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있다.

<42> 반도체 나노결정 패턴형성 방법

- <43> a) 본 발명에 따른 상기 반도체 나노결정 또는 상기 감광성 조성물을 이용하여 반도체 나노결정의 필름을 수득하고; b) 상기 필름을 전자기파에 선택적으로 노광한 후; c) 노광된 필름을 현상하면 반도체 나노결정의 패턴을 형성할 수 있다.
- <44> a) 단계에서는, 본 발명에 따른 감광성 반도체 나노결정 또는 상기 감광성 조성물을 적절한 유기용매에 분산시키고, 상기 분산액을 기판에 도포하여 반도체 나노결정의 필름을 수득한다. 이 때, 상기 유기용매에 광개시제를 첨가할 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 경우, 통상의 포토리소그래피 공정과 달리, 감광성 반도체 나노결정 또는 상기 조성물이 광 개시제가 없는 경우에도 노광시 가교반응을 일으켜 패턴형성을 할 수 있으나, 필요한 경우 광 개시제를 사용할 수도 있다. 사용가능한 광개시제는 광조사에 의해 자유라디칼을 형성할 수 있는 모든 공지의 개시제를 포함하며, 예를 들어 아세토페논계, 벤조인계, 벤조페논계, 및 티옥산톤계 광개시제를 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용가능한 아세토페논계 개시제로는 4-페녹시 디클로로아세토페논(4-Phenoxy dichloroacetophenone), 4-t-부틸 디클로로아세토페논(4-t-Butyl dichloroacetophenone), 4-t-부틸 트리클로로아세토페논(4-t-Butyl trichloroacetophenone), 디에톡시아세토페논(Diethoxyacetophenone), 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-one), 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸-프로판-1-온[1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propane-1-one], 1-(4-도데실페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온[1-(4-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropane-1-one], 4-(2-히드록시에톡시)-페닐-(2-히드록시-2-프로필)케톤[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)ketone], 1-히드록시 시클로헥실 페닐 케톤(1-Hydroxy cyclohexyl phenyl ketone), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1-온[2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propane-1] 등이 있다. 벤조인계 광개시

제로는 벤조인(Benzoin), 벤조인 메틸 에테르(Benzoin methyl ether), 벤조인 에틸 에테르(Benzoin ethyl ether), 벤조인 이소프로필 에테르(Benzoin isopropyl ether), 벤조인 이소부틸 에테르(Benzoin isobutyl ether), 벤질 디메틸 케탈(Benzyl dimethyl ketal) 등을 사용할 수 있다. 벤조페논계 광개시제로는 벤조페논(Benzophenone), 벤조일 벤조익 애시드(Benzoyl benzoic acid), 벤조일 벤조익 애시드 메틸 에스테르(Benzoyl benzoic acid methyl ester), 4-페닐 벤조페논 (4-Phenyl benzophenone), 히드록시 벤조페논(Hydroxy benzophenone), 4-벤조일-4'-메틸 디페닐 설파이드(4-Benzoyl-4'-methyl diphenyl sulphide), 3,3'-디메틸-4-메톡시 벤조페논(3,3'-Dimethyl-4-methoxy benzophenone) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

<45> 본 단계에서 사용가능한 유기용매는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 나노 결정을 적절히 분산시키고, 도포 후 적절히 제거가 가능한 DMF, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논(4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone), 에틸렌글리콜모노에틸에테르 (Ethylene glycol monoethyl ether) 및 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol), 클로로포름, 클로로 벤젠, 톨루엔, 테트라하이드로 퓨란, 다이클로로메탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 등과 이들의 혼합물을 사용한다. 도포 방법은 특별히 제한되지 않으며, 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating) 또는 블레이드 코팅(blade coating) 법에 의할 수 있다. 한편, 상기와 같이 수득한 필름은 노광 전 30 내지 300℃, 바람직하게는 40 내지 120℃의 온도에서 건조하여 코팅에 사용된 유기용매를 휘발시킬 수 있다.

<46> b) 단계에서는, 상기 수득한 필름을, 필요한 경우 소망하는 패턴을 가진 광마스크 하에서, 선택적으로 전자기파에 노광한다. 이 경우, 노광부분에서 감광성 작용기 또는 광반응성 화합물간에 가교반응이 일어나 결국 반도체 나노결정의 망목

구조가 형성되어 노광부분과 비노광 부분 간에 용해도 차이가 발생하는 바, 후속하는 현상단계에서 현상액으로 처리하면 반도체 나노결정의 네가티브 패턴을 수득할 수 있다. 노광은 접촉 노광법 또는 비접촉 노광법에 의하며, 노광량은 특별히 제한되지 않고, 필름 두께에 따라 적절히 선택할 수 있다. 바람직하게는 노광량은 50 mJ/cm^2 내지 850 mJ/cm^2 의 범위이다. 노광량이 부족한 경우, 충분한 가교반응이 일어나기 어렵거나, 포토 블리칭 (photo bleaching)이 일어나 패턴된 양자점의 발광효율이 감소할 수도 있다. 사용하는 광원은 바람직하게는 200nm 내지 500nm , 보다 바람직하게는 300nm 내지 400nm 의 유효파장을 가지는 것이 바람직하며, 100 내지 800W 정도의 에너지를 사용하는 것이 바람직하다.

<47> c) 단계에서, 상기 노광된 필름을 적절한 현상액으로 현상하면 반도체 나노결정을 수득할 수 있다. 본 발명에서 사용가능한 현상액의 예는 톨루엔, 클로로포름 같은 유기용매; 약산 및 약염기성 용액; 및 순수를 포함한다.

<48> 상기와 같은 방법으로 수득한 나노결정 패턴은 우수한 발광특성을 나타내므로, 디스플레이, 센서, 태양 전지 등 반도체 소자 분야에 다양하게 응용될 수 있고, 특히 무기 유기 혼합물 전기 발광 소자의 발광층 형성시 유용하다. 발광층에 도입하는 반도체 나노 결정 패턴 박막의 두께는 5 내지 100 nm 인 것이 바람직하다. 무기 유기 혼합물에서 유기막에 해당되는 것은 발광층 이외에 전자 전달층, 정공 전달층 등과 같이 유기 전기발광 소자에서 한 쌍의 전극 사이에 형성되는 유기 화합물로 된 막을 지칭한다.

<49> 이러한 유기 전기발광 소자는 통상적으로 알려진 양극/발광층/음극; 양극/버퍼층/발광층/음극; 양극/정공전달층/발광층/음극; 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/음극; 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/전자전달층/음극; 또는 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/정공차단층/음극의 구조로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

<50> 상기 버퍼층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜 (polythiophene), 폴리아닐린 (polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌 (polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 정공전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리트리페닐아민 (polytriphenylamine)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 전자 전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리옥사디아졸(polyoxadiazole)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 정공차단층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 LiF, BaF₂, MgF₂ 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

<51> 본 발명의 무기 유기 혼합물 전기 발광 소자의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 통상의 발광 재료를 이용한 유기 전기발광 소자의 제작방법에 따라 제작될 수 있다.

<52> 이하, 실시예 및 제조예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예 및 제조예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다.

<53> [실시예]

<54> 제조예 1: 이중결합을 가진 화합물로 표면배위된 녹색 발광 CdSeS 나노결정의 제조

<55> 환류 콘덴서를 구비한 125ml 플라스크에 트리 옥틸 아민 (Trioctylamine, 이하, TOA로 나타냄) 16g, 올레인산 0.5g 및 카드뮴 옥사이드 0.4mmol을 동시에 투입하고, 교반하면서 반응 혼합물의 온도를 300℃로 승온하였다. 이와 별도로 Se (셀레늄) 분말을 트리옥틸 포스핀 (Trioctyl phosphine; 이하 TOP로 나타냄)에 녹인 Se-TOP 착물용액(Se 농도: 약 0.25M)과, S(황) 분말을 TOP에 녹인 S-TOP 착물용액 (S 농도: 약 1.0M)을 제조하고, S-TOP 착물 용액 0.9ml와 Se-TOP 착물 용액 0.1ml의 혼합물을 교반 중인 상기 반응혼합물에 빠른 속도로 주입한 다음, 4분 정도 더 교반하였다. 반응종결 후, 반응 혼합물의 온도를 빠르게 상온으로 떨어뜨리고, 비용매 (non solvent)인 에탄올을 부가하여 원심 분리하였다. 원심 분리된 침전물을 제외한 상등액은 버리고, 수득한 침전물은 톨루엔에 1wt%의 농도로 분산시켰다. 수득한 나노결정은 광여기 발광 스펙트럼은 대략 520nm 정도에서 나타났으며, 365nm UV 램프 아래에서 녹색으로 발광하였다.

<56> 제조예 2: 이중결합을 가진 화합물로 표면배위된 청색 발광 CdSeS 나노결정의 제조

<57> Se-TOP 착물용액에서 Se 농도를 0.06M로 하고, S-TOP 착물용액에서 S 농도를 2.0M로 한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여, 광여기 발광 스펙트럼은 480nm 정도에서 나타나며, 365nm UV 램프 아래에서 청색으로 발광하는 청색발광의 CdSeS 나노결정을 수득하였다.

<58> 제조예 3: 이중결합을 가진 화합물로 표면배위된 CdS 나노결정의 제조

<59> TOA 2.5ml를 환류 콘덴서가 설치된 25ml 플라스크에 넣고 교반하면서 온도를 180℃까지 승온하였다. 카드뮴 디티오 디에틸 카바메이트 (Cadmium dithio diethyl carbamate) 50mg을 TOP

0.9ml에 녹여 제조한 용액을 교반중인 상기 TOA에 빠른 속도로 주입하고 약 10분 정도 더 교반시켰다. 반응종료 후, 반응 혼합물의 반응온도를 빠르게 상온으로 떨어뜨리고, 비용매인 에탄올을 부가하여 원심분리하였다. 원심 분리된 침전물을 제외한 상등액은 버리고, 침전물은 톨루엔에 1wt% 농도로 분산시켰다. 상기 분산액에 올레인산을 5mM 농도가 되도록 첨가하고 24시간 동안 교반하면서 70℃에서 환류시켰다. 표면배위 정도를 높이기 위하여, 상기 분산액을 원심분리하고 침전된 양자점을 다시 톨루엔에 분산시킨 후 올레인산을 5mM의 농도로 첨가하여 24시간 동안 교반하면서 환류시켰다. 상기 과정을 수 회 되풀이하여 대부분의 표면이 올레인산으로 치환된 양자점을 제조하고, 이를 톨루엔에 분산시켰다. 수득된 나노결정의 광여기 발광 스펙트럼은 510nm 정도에서 나타났으며, 365nm UV 램프 아래에서 청록색으로 발광하였다.

<60> 제조예 4: 아크릴기 및 비닐기를 가진 화합물로 표면 배워진 CdSeS 나노결정의 제조

<61> 제조예 1에서 만든 나노 결정을 톨루엔에 분산시키고, 상기 분산액에 3-메캅토-1-프로판올을 32mM의 농도로 첨가하여 10 시간 동안 교반하면서 상온에서 환류시킨 후, 원심분리하여 상기 나노결정에 3-메캅토-1-프로판올을 표면 배워시켰다. 상기 표면배워진 나노결정을 다시 톨루엔에 1중량%의 농도로 분산시킨 분산액 2g을 얼음 욕조중의 250ml 삼구 플라스크에 투입하고, 테트라히드로퓨란 50g과 트리에틸 아민(Triethylamine:TEA) 0.1g을 투입한 후, 질소 하에서 30 분간 교반하였다. 적하 깔대기(dropping funnel)를 사용하여, 상기 반응 혼합물에 메타크릴로일클로라이드 (methacryloyl chloride) 0.15g을 적하한 후 4시간 동안 반응을 진행하고, 이 때 부가생성물로 생긴 염은 0.1 마이크론 필터로 여과 제거하였다. 분별 깔대기내에서 증류수 100ml로 세정하여 반응 혼합물 중 미반응물 및 잔류염을 제거하고, 반도체 나노결정이 분산되어 있는 반응 혼합물 중, 상등액을 분리·제거한 후, 회전증발기 내에서 질소 감압하에 남아있

는 분산액 중 용매를 제거하고 침전된 양자점을 다시 톨루엔에 분산시켰다. 상기 과정을 다시 반복하여 표면에 아크릴기 및 비닐기가 치환되어 있는 양자점의 톨루엔 분산액을 수득하였다.

<62> 제조예 5: 아크릴기를 가진 화합물로 표면 배워진 CdS 나노결정의 제조

<63> 환류 콘덴서가 설치된 25ml 플라스크에 TOA 2.5ml를 투입하고 교반하면서 온도를 180℃로 승온하였다. 카드뮴 디티오 디에틸 카바메이트 50mg을 TOP 0.9ml에 녹여 제조한 용액을 교반중인 상기 TOA에 빠른 속도로 주입하고, 약 10분 정도 더 교반시켰다. 반응 종료 후, 반응 혼합물의 반응온도를 가능한 빨리 상온으로 떨어뜨리고, 비용매인 에탄올을 부가하여 원심 분리하였다. 원심 분리된 침전물을 제외한 용액의 상등액은 버리고, 침전은 톨루엔에 1wt%의 농도로 분산시켰다.

<64> 이어서, 3-머캅토-1-프로판올(3-mercaptopropanol)을 상기 양자점의 톨루엔 분산액에 32mM 농도로 첨가하여 10시간 동안 교반하면서 상온에서 환류하고, 원심분리하여 3-머캅토-1-프로판올로 표면 배워진 양자점을 수득하고, 이를 다시 톨루엔에

1wt%의 농도로 분산시켰다. 이어서, 상기 분산액 2g에 테트라히드로퓨란 50g과 트리에틸 아민 (Triethylamine:TEA) 0.1g을 투입한 후, 질소 분위기 하에서 30분간 교반하였다. 적하 깔대기 (dropping funnel)를 사용하여, 상기 반응 혼합물에 메타아크릴로일클로라이드 (methacryloyl chloride) 0.15g을 적하하고 4시간 동안 반응을 진행하고, 이 때 부가생성물로 생긴 염은 0.1 마이크론 필터로 여과 제거하였다. 분별 깔대기 내에서 증류수 100ml로 세정하여 반응 혼합물 중 미반응물 및 잔류염을 제거하고, 반도체 나노결정이 분산되어 있는 반응 혼합물 중, 상등액을 분리한 후, 회전증발기 내에서 질소 감압하에 남아있는 분산액 중 용매를 제거하고 침전된 양자점을 다시 톨루엔에 분산시켰다. 상기 과정을 다시 반복하여 표면에 아크릴기가 치환되어 있는 양자점의 톨루엔 분산액을 수득하였다.

<65> 실시예 1: 녹색 발광 CdSeS 나노 결정의 패턴 제조

<66> 제조예 1에서 합성된 CdSeS 나노결정의 톨루엔 분산액 (1wt%)을, IPA로 깨끗이 세척한 유리기판 상에 떨어뜨려 2000rpm으로 30초간 스핀 코팅하여 반도체 나노결정의 필름을 수득하고, 50℃의 가열판에서 1분 동안 1차 건조 후에 100℃의 가열판에서 1분 동안 2차 열처리하여 용매를 제거하였다. 소망하는 패턴을 가진 포토 마스크 하에서 유효파장 200~300nm의 UV 노광기 안에 넣고 800W에서 약 300초간 UV를 조사하여 노광하고, 노광된 필름은 톨루엔으로 현상하여 반도체 나노결정의 패턴을 수득하였다. 도 2는 실시예 1에 따라 수득한 양자점 패턴의 발광 상태를 365nm 자외선 램프 아래에서 촬영한 실제 사진으로, 이로부터 포토 마스크의 형태 그대로 완벽하게 패턴이 형성되면서 녹색으로 발광하는 것을 확인할 수 있다. 한편, 상기 패턴의 광여기 발광 스펙트럼 (photoluminescence spectrum)을 측정한 결과, 발광 파장은 대략 520nm로서,

제조예 1에서 수득한 나노결정의 발광 스펙트럼과 동일하였고, 스펙트럼의 반폭치 (Full width half maximum: 이하 FWHM으로 나타냄)은 40nm 정도로 나타났다.

<67> 실시예 2: 패턴형성용 조성물의 제조 및 이를 이용한 나노결정 패턴화

<68> TOA 2.5ml를 환류 콘덴서가 설치된 25ml 플라스크에 넣고 교반하면서 온도를 180℃까지 승온하였다. 카드뮴 디티오 디에틸 카바메이트 (Cadmium dithio diethyl carbamate) 50mg을 TOP 0.9ml에 녹여 제조한 용액을 교반중인 상기 TOA에 빠른 속도로 주입하고 약 10분 정도 더 교반시켰다. 반응종료 후, 반응 혼합물의 반응온도를 빠르게 상온으로 떨어뜨리고, 비용매인 에탄올을 부가하여 원심분리하였다. 원심 분리된 침전물을 제외한 상등액은 버리고, 침전물은 톨루엔에 1wt% 농도로 분산시켰다. 분산된 용액 2g과 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 (dipentaerythritol hexaacrylate: DPHA) 0.0005g을 잘 혼합하여 조성물을 제조한 후, 이를 IPA로 깨끗이 세척한 유리 기판 위에 떨어뜨려 2000rpm으로 30초간 스핀코팅하여 필름을 수득하였다. 상기 필름을 포토 마스크 하에서 유효파장 200~300nm의 UV 노광기 안에 넣고 800W에서 약 300초간 UV를 조사하여 노광하고, 노광된 필름은 톨루엔으로 현상하여 반도체 나노결정의 패턴을 수득하였다. 수득한 양자점 패턴의 발광상태를 365nm 자외선 램프 아래에서 청록색으로 발광하는 것을 확인할 수 있었고, 이로부터 마스크의 형태 그대로 완벽하게 패턴이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 상기 패턴의 광여기 발광 스펙트럼을 측정한 결과, 발광 파장은 대략 510nm로 나타났다.

<69> 실시예 3: 패턴형성용 조성물의 제조 및 이를 이용한 녹색 발광 CdSeS 나노 결정의 패턴화

<70> 제조예 1에서 합성된 CdSeS 나노결정의 톨루엔 분산액 (1wt%) 0.2g 과 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 (dipentaerythritol hexaacrylate: DPHA) 0.0005g을 잘 혼합하여 조성물을 제조한 후, 이를 IPA로 깨끗이 세척한 유리 기판 위에 떨어뜨려 2000rpm으로 30초간 스핀코팅하여 필름을 수득하였다. 상기 필름을 포토 마스크 하에서 유효파장 200~300nm의 UV 노광기 안에 넣고 800W에서 약 300초간 UV를 조사하여 노광하고, 노광된 필름은 톨루엔으로 현상하여 반도체 나노결정의 패턴을 수득하였다. 도 3은 실시예 3에 따라 수득한 양자점 패턴의 발광상태를 365nm 자외선 램프 아래에서 촬영한 실제 사진으로, 이로부터 마스크의 형태 그대로 완벽하게 패턴이 형성되면서 녹색으로 발광하는 것을 확인할 수 있다. 상기 패턴의 광여기 발광 스펙트럼을 측정한 결과, 발광 파장은 대략 520nm로서, 제조예 1에서 수득한 나노결정의 발광 스펙트럼과 동일하였고, FWHM 각각 40, 40nm정도로 나타났다.

<71> 실시예 4: 패턴형성용 조성물의 제조 및 이를 이용한 청색 발광 CdSeS 나노 결정의 패턴 형성

<72> 제조예 2에서 합성된 CdSeS나노결정의 톨루엔 용액 (1wt%) 0.05 g과 DPHA 0.001g을 잘 혼합하여 패턴 형성용 조성물을 제조하였다. 상기 조성물을 깨끗이 세척한 유리 기판 위에 떨어뜨려 2000rpm으로 30초간 스핀 코팅하여 필름을 수득하고, 상기 필름을 포토 마스크 하에서 유효파장 200~300nm의 UV 노광기 안에 넣고 800W에서 약 300초간 UV를 조사하여 노광한 후, 노광된 필름은 톨루엔으로 현상하여 반도체 나노결정의 패턴을 수득하였다. 도 4는 실시예 4에 따라 수득한 양자점 패턴의 발광 상태를 365nm 자외선 램프 아래에서 촬영한 실제 사진으로, 이로부터 마스크의 형태 그대로 완벽하게 패턴이 형성되면서 파란 색으로 발광하는 것을 확인할 수 있다. 상기 패턴의 광여기 발광 스펙트럼을 측정한 결과, 발광 파장은 대략 480nm로서, 제조예 2에서 수득한 나노결정의 발광 스펙트럼과 동일하였고, FWHM은 각각 40, 40nm정도로 나타났다.

다. 상기 패턴의 AFM을 측정하여 도 5에 나타내었다. 도 5로부터, 본 발명에 따라 수득한 CdSeS 양자점 패턴내에서 양자점이 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

<73> 실시예 5: 이중결합을 가진 화합물로 표면배워된 CdS 나노결정의 패턴화

<74> 제조예 3에서 합성된 올레인 산으로 배워된 CdS 나노결정의 톨루엔 용액 (1wt%) 0.05g을 IPA로 깨끗이 세척한 유리기판 상에 떨어뜨려 2000rpm으로 30초간 스핀 코팅하여 반도체 나노결정의 필름을 수득하고, 50℃의 가열판에서 1분 동안 1차 건조 후에 100℃의 가열판에서 1분 동안 2차 열처리하여 용매를 제거하였다. 소망하는 패턴을 가진 포토 마스크 하에서 유효파장 200~300nm의 UV 노광기 안에 넣고 800W에서 약 300초간 UV를 조사하여 노광하고, 노광된 필름은 톨루엔으로 현상하여 반도체 나노결정의 패턴을 수득하였다. 이 때 포토 마스크의 형태 그대로 완벽하게 패턴이 형성되면서 청록색으로 발광하는 것을 확인할 수 있다.

<75> 실시예 6: 아크릴기를 가진 화합물로 표면 배워된 CdSeS 나노결정의 패턴화

<76> 제조예 4에서 합성된 아크릴기를 가진 화합물로 배워된 CdSeS 나노결정의 톨루엔 용액 (1wt%) 0.05g을 IPA로 깨끗이 세척한 유리기판 상에 떨어뜨려 2000rpm으로 30초간 스핀 코팅하여 반도체 나노결정의 필름을 수득하고, 50℃의 가열판에서 1분 동안 1차 건조 후에 100℃의 가열판에서 1분 동안 2차 열처리하여 용매를 제거하였다. 소망하는 패턴을 가진 포토 마스크 하에서 유효파장 200~300nm의 UV 노광기 안에 넣고 800W에서 약 300초간 UV를 조사하여 노광하고, 노광된 필름은 톨루엔으로 현상하여 반도체 나노결정의 패턴을 수득하였다. 이 때 포토 마스크의 형태 그대로 완벽하게 패턴이 형성되면서 녹색으로 발광하는 것을 확인할 수 있다.

<77> 실시예 7: 아크릴기를 가진 화합물로 표면 배워된 CdS 나노결정의 패턴화

<78> 제조예 5에서 합성된 아크릴기를 가진 화합물로 배워된 CdS 나노결정의 톨루엔 용액 (1wt%)

0.05g을 IPA로 깨끗이 세척한 유리기판 상에 떨어뜨려 2000rpm으로 30초간 스핀 코팅하여 반도체 나노결정의 필름을 수득하고, 50℃의 가열판에서 1분 동안 1차 건조 후에 100℃의 가열판에서 1분 동안 2차 열처리하여 용매를 제거하였다. 소망하는 패턴을 가진 포토 마스크 하에서 유효파장 200~300nm의 UV 노광기 안에 넣고 800W에서 약 300초간 UV를 조사하여 노광하고, 노광된 필름은 톨루엔으로 현상하여 반도체 나노결정의 패턴을 수득하였다. 이 때 포토 마스크의 형태 그대로 완벽하게 패턴이 형성되면서 청록색으로 발광하는 것을 확인할 수 있다.

<79> 실시예 8: 나노 결정의 패턴을 이용한 전기 발광 소자의 제작

<80> 본 실시예는 상기 제조예 1과 같은 방법으로 얻은 나노 결정의 박막 패턴을 전기 발광 소자의 발광 소재로 채용한 무기 유기 혼합물 전기 발광 소자의 제작을 보여주기 위한 것이다.

<81> 패턴닝된 있는 ITO 기판 상부에 정공 전달층인 PEDOT

(Poly-3,4-Ethylenedioxythiophene)을 50nm 두께로 스핀 코팅하여 열처리하고, 그 위에 제조예 1에서 합성한 CdSeS 나노결정의 톨루엔 용액 (1wt%)을 스핀 코팅하고, 이를 건조한 후 약 5 nm 두께의 발광층을 형성하였다. 이 발광층 위에 마스크를 덮은 다음 200~300nm의 UV 노광기 안에 넣고 800W에서 약 200초간 노광한 후 톨루엔으로 현상하였다. 완전히 건조시킨 상기 발광층 상부에 Alq3 (tris-(8hydroxyquinoline) aluminum)를 증착하여 40nm 정도의 전자수송층을 형성하고, 이 상부에 LiF를 1nm 두께로 증착하고, 알루미늄을 200nm 두께로 증착하여, 무기 유기 혼합물 전기 발광 소자를 완성하였다.

<82> 상기 무기 유기 혼합물 전기 발광 소자에 있어서, EL 스펙트럼을 조사하였고, 그 결과, 발광 파장은 약 520 nm에서 나타났고, FWHM은 약 40 nm이며, 밝기는 10 Cd/m², 장치의 효율은 0.1 % 정도이다. 도 6은 본 발명의 실시예 6에 따라 얻은 전기 발광 소자의 발광 스펙트럼으로, 인가된 전자에 의하여 나노 결정에서 발광을 하는 것을 확인할 수 있다.

【발명의 효과】

<83> 본 발명에 따르면, 별도의 주형을 사용하거나 패턴 형성시 사용한 마스크의 분리 과정없이 코팅, 노광 및 현상의 간단한 공정을 통해 수 μ m의 해상도를 가진 반도체 나노결정의 패턴을 수득할 수 있으며, 수득된 반도체 나노 결정의 패턴은 패턴 형성 전 반도체 나노결정에 상응하는 발광특성을 나타내므로 발광 소자 디바이스의 발광층으로 유리하게 적용 가능하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

감광성 작용기를 가진 화합물로 표면 배워된 반도체 나노결정.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 감광성 작용기를 갖는 화합물은 하기 화학식 1에 의해 나타내어지는 화합물인 것을 특징으로 하는 반도체 나노결정:

[화학식 1]



[상기 식에서, X는 NC-, HOOC-, HRN-, P(O)OH-, RS- 또는 RSS- (이 때, R는 수소이거나, 탄소수 1 내지 10 의 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소기이고) 이고; A는 직접결합이거나, 지방족 유기기, 페닐렌기 또는 비페닐렌기이고; B는 중간 또는 말단에 -CN, -COOH, 할로젠기, 탄소수 1 내지 5의 할로젠화 알킬, 아민기, 탄소수 6 내지 15의 방향족 탄화수소기, 또는, F, Cl, Br, 할로젠화 알킬, R'O- (이 때, R'은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬임), -COOH, 아민기 혹은 -NO₂로 치환된 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기를 가질 수 있는, 1 이상의 탄소-탄소 이중결합을 포함한 유기기이다].

【청구항 3】

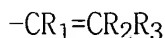
제 2항에 있어서, 상기 화학식 1 중 A의 지방족 유기기는 포화 지방족 탄화수소기, 지방족 에스테르기, 지방족 아마이드기, 지방족 옥시카르보닐기 또는 지방족 에테르기인 것을 특징

으로 하는 반도체 나노결정.

【청구항 4】

제 2항에 있어서, 상기 화학식 1 중 B는 하기 화학식 2를 가지는 유기기인 것을 특징으로 하는 반도체 나노결정:

[화학식 2]



[상기 식에서, R₁은 수소, -COOH, 할로젠기, 탄소수 1 내지 5의 알킬 혹은 할로젠화 알킬기 이고, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 30의 알킬, -CN, -COOH, 할로젠기, 탄소수 1 내지 5의 할로젠화 알킬기, 1 이상의 탄소-탄소 이중결합을 포함한 탄소수 2 내지 30의 불포화 지방족 탄화수소기, 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기 또는, 1 이상의 수소가 F, Cl, Br, 히드록시, 탄소수 1 내지 5의 할로젠화 알킬, 아민기, R'O- (이 때, R'은 탄소수 1 내지 5의 알킬임), -COOH 혹은 NO₂로 치환된 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기임].

【청구항 5】

제 2항에 있어서, 상기 감광성 화합물은 아크릴산 화합물, 불포화 지방산 화합물, 신남산 화합물, 비닐 벤조산 화합물, 아크릴로니트릴계 화합물 또는 불포화 니트릴계 화합물, 불포화 아민화합물 또는 불포화 설파이드 화합물인 것을 특징으로 하는 반도체 나노결정.

【청구항 6】

제 2항에 있어서, 상기 감광성 화합물은 메타크릴산(methacrylic acid), 크로톤산(crotonic acid), 비닐아세트산(vinylacetic acid), 티그린산(tiglic acid), 3,3-디메틸메타크릴산(3,3-dimethylacrylic acid), 트랜스-2-펜텐산(trans-2-pentenoic acid), 4-펜텐산(4-pentenoic acid), 트랜스-2-메틸-2-펜텐산(trans-2-methyl-2-pentenoic acid), 2,2-디메틸-4-펜텐산(2,2-dimethyl-4-pentenoic acid), 트랜스-2-헥센산(trans-2-hexenoic acid), 트랜스-3-헥센산(trans-3-hexenoic acid), 2-에틸-2-헥센산(2-ethyl-2-hexenoic acid), 6-헵텐산(6-heptenoic acid), 2-옥텐산(2-octenoic acid), 시트로넬린산(citronellic acid), 운데실렌산(undecylenic acid), 미리스톨레산(myristoleic acid), 팔미톨레산(palmitoleic acid), 올레산(oleic acid), 엘라이드산(elaidic acid), 시스-11-엘코센산(cis-11-elcosenoic acid), 유르산(euric acid), 너르본산(nervonic acid), 트랜스-2,4-펜타디엔산(trans-2,4-pentadienoic acid), 2,4-헥사디엔산(2,4-hexadienoic acid), 2,6-헵타디엔산(2,6-heptadienoic acid), 제란산(geranic acid), 리놀레산(linoleic acid), 11,14-에이코사디엔산(11,14-eicosadienoic acid), 시스-8,11,14-에이코사트리엔산(cis-8,11,14-eicosatrienoic acid), 아라키돈산(arachidonic acid), 시스-5,8,11,14,17-에이코사펜타엔산(cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenoic acid), 시스-4,7,10,13,16,19-도코사헥사엔산(cis-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid), 푸마르산(fumaric acid), 말레산(maleic acid), 이타콘산(itaconic acid), 시라콘산(citraconic acid), 메사콘산(mesaconic acid), 트랜스-글루타콘산(trans-glutaconic acid), 트랜스-베타-히드로뮤콘산(trans-beta-hydromuconic acid), 트랜스-트라우마트산(trans-traumatic acid), 트랜스 뮤콘산(trans-muconic acid), 시스-아코니트산(cis-aconitic acid), 트랜스-아코니트산

(trans-aconitic acid), 시스-3-클로로아크릴산 (cis-3-chloroacrylic acid), 트랜스-3-클로로아크릴산 (trans-3-chloroacrylic acid), 2-브로모아크릴산 (2-bromoacrylic acid), 2-(트리플루오로메틸)아크릴산 (2-(trifluoromethyl)acrylic acid), 트랜스-스티릴아세트산 (trans-styrylacetic acid), 트랜스-신남산 (trans-cinnamic acid), 알파-메틸신남산 (alpha-methylcinnamic acid), 2-메틸신남산 (2-methylcinnamic acid), 2-플루오로신남산 (2-fluorocinnamic acid), 2-(트리플루오로메틸)신남산 (2-(trifluoromethyl)cinnamic acid), 2-클로로신남산 (2-chlorocinnamic acid), 2-메톡시신남산 (2-methoxycinnamic acid), 2-히드록시신남산 (2-hydroxycinnamic acid), 2-니트로신남산 (2-nitrocinnamic acid), 2-카르복시신남산 (2-carboxycinnamic acid), 트랜스-3-플루오로신남산 (trans-3-fluorocinnamic acid),

3-(트리플루오로메틸)신남산 (3-(trifluoromethyl)cinnamic acid), 3-클로로신남산 (3-chlorocinnamic acid), 3-브로모신남산 (3-bromocinnamic acid), 3-메톡시신남산 (3-methoxycinnamic acid), 3-히드록시신남산 (3-hydroxycinnamic acid), 3-니트로신남산 (3-nitrocinnamic acid), 4-메틸신남산 (4-methylcinnamic acid), 4-플루오로신남산 (4-fluorocinnamic acid), 트랜스-4-(트리플루오로메틸)-신남산 (trans-4-(trifluoromethyl)-cinnamic acid), 4-클로로신남산 (4-chlorocinnamic acid), 4-브로모신남산 (4-bromocinnamic acid), 4-메톡시신남산 (4-methoxycinnamic acid), 4-히드록시신남산 (4-hydroxycinnamic acid), 4-니트로신남산 (4-nitrocinnamic acid), 3,3-디메톡시신남산 (3,3-dimethoxycinnamic acid), 4-비닐벤조산 (4-vinylbenzoic acid), 알릴 메틸설파이드 (Allyl methyl sulfide), 알릴디설파이드 (allyl disulfide), 디알릴아민 (diallyl amine), 올레일아민 (oleylamine), 3-아미노-1-프로판올 비닐 에테르 (3-amino-1-propanol vinyl ether), 4-클로로신나모니트릴 (4-chlorocinnamionitrile), 4-메톡시신나모니트릴 (4-methoxycinnamionitrile), 3,4-디메톡시신나모니트릴 (3,4-dimethoxycinnamionitrile), 4-디메틸아미노신나모니트릴 (4-dimethylaminocinnamionitrile), 아크릴로니트릴 (acrylonitrile), 알릴시아나이드 (allyl cyanide), 크로토니트릴 (crotononitrile), 메타크릴로니트릴 (methacrylonitrile), 시스-2-펜텐니트릴 (cis-2-pentenitrile), 트랜스-3-펜텐니트릴 (trans-3-pentenitrile), 3,7-디메틸-2,6-옥타디엔니트릴 (3,7-dimethyl-2,6-octadienenitrile), 또는 1,4-디시아노-2-부텐 (1,4-dicyano-2-butene) 인 것을 특징으로 하는 반도체 나노결정.

【청구항 7】

제 2항에 있어서, 상기 반도체 나노결정은 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, GaN, GaP, GaAs, InP 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 반도체 나노결정.

【청구항 8】

제 7항에 있어서, 반도체 나노결정이 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, GaN, GaP, GaAs 및 InP로 이루어진 군으로부터 선택된 2 이상의 화합물의 혼합물인 경우, 단순 혼합물로 존재하거나, 각 화합물들의 결정구조가 부분적으로 나누어져 동일 입자내에 존재하거나, 혹은 합금 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 반도체 나노결정.

【청구항 9】

i) 반도체 나노결정 및 ii) 광경화성 화합물로서 1 이상의 아크릴기 및/또는 비닐기를 가진 고분자, 에스테르계 화합물 또는 에테르계 화합물을 포함하는 반도체 나노결정 패턴 형성용 조성물.

【청구항 10】

제 9항에 있어서, 상기 i) 반도체 나노결정은 하기 화학식 1에 의해 나타내어지는 화합물이 표면 배워된 감광성 반도체 나노결정인 것을 특징으로 하는 조성물:

[화학식 1]



[상기 식에서, X는 NC-, HOOC-, HRN-, -POOOH, RS- 또는 RSS- (이 때, R는 수소이거나, 탄소수 1 내지 10 의 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소기이고) 이고; A는 직접결합이거나, 지방족 유기기, 페닐렌기 또는 비페닐렌기이고; B는 중간 또는 말단에 -CN, -COOH, 할로젠기, 탄소수 1 내지 5의 할로젠화 알킬, 아민기, 탄소수 6 내지 15의 방향족 탄화수소기 또는 F, Cl, Br, 할로젠화 알킬, R'O- (이 때, R'은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬임), -COOH, 아민기 혹은 -NO₂로 치환된 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기를 가질 수 있는, 1 이상의 탄소-탄소 이중결합을 포함한 유기기이다].

【청구항 11】

제 9항 또는 제 10항에 있어서, 상기 ii) 광경화성 화합물은 1 이상의 아크릴기 및/또는 비닐기를 포함하는 다관능성 아크릴레이트계 화합물 또는 다관능성 폴리알킬렌옥사이드이거나, 혹은 1 이상의 아크릴기 및/또는 비닐기를 포함하는 폴리실록산계 중합체인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 12】

제 9항 또는 제 10항에 있어서, 상기 광반응성 화합물은 아릴옥시레이티드 시클로헥실 디아크릴레이트 (Allyloxyated cyclohexyl diacrylate), 비스(아크릴옥시 에틸)히드록실 이소시아뉴레이트 [Bis(acryloxy ethyl)hydroxyl isocyanurate], 비스(아크릴옥시 네오펜틸글리콜) 아디페이트 [Bis (acryloxy neopentylglycol) adipate], 비스페놀A 디아크릴레이트 (Bisphenol A diacrylate), 비스페놀A 디메타크릴레이트 (Bisphenyl A dimethacrylate), 1,4-부탄디올 디

아크릴레이트 (1,4-butanediol diacrylate), 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트 (1,4-butanediol dimethacrylate), 1,3-부틸렌글리콜 디아크릴레이트 (1,3-butyleneglycol diacrylate), 1,3-부틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (1,3-butyleneglycol dimethacrylate), 디시클로펜타닐 디아크릴레이트 (dicyclopentanyl diacrylate), 디에틸렌글리콜디아크릴레이트 (diethyleneglycol diacrylate), 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트 (diethyleneglycol dimethacrylate), 디펜타에리쓰롤헥사아크릴레이트 (dipentaerythriol hexaacrylate), 디펜타에리쓰롤모노히드록시헥사아크릴레이트 (dipentaerythriol monohydroxy pentaacrylate), 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 (ditrimethylolprpane tetraacrylate), 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (ethyleneglycol dimethacrylate), 글리세롤메타크릴레이트 (glyceol methacrylate), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 (1,6-hexanediol diacrylate), 네오펜틸글리콜 디메타크릴레이트 (neopentylglycol dimethacrylate), 네오펜틸글리콜 히드록시피바레이트 디아크릴레이트 (neopentylglycol hydroxypivalate diacrylate), 펜타에리쓰롤 트리아크릴레이트 (pentaerythritol triacrylate), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 (pentaerythritol tetraacrylate), 인산 디메타크릴레이트(phosphoric acid dimethacrylate), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (polyetyleneglycol diacrylate), 폴리프로필렌글리콜 디아크릴레이트 (polypropyleneglycol diacrylate), 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (tetraethyleneglycol diacrylate), 테트라브로모비스페놀 A 디아크릴레이트 (tetrabromobisphenol A diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디비닐에테르 (triethyleneglycol divinylether), 트리글리세롤 디아크릴레이트 (triglycerol diacrylate), 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 (trimethylolpropane triacrylate), 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트 (tripropyleneglycol diacrylate), 트리스(

아크릴옥시에틸)이소시아뉴레이트 [tris(acryloxyethyl)isocyanurate], 인산 트리아크릴레이트 (phosphoric acid triacrylate), 인산 디아크릴레이트 (phosphoric acid diacrylate), 아크릴산 프로파길 에스테르 (acrylic acid propargyl ester), 말단에 비닐기를 가진 폴리디메틸실록산 (Vinyl teminated Polydimethylsiloxane), 말단에 비닐기를 가진 디페닐실록산-디메틸실록산 공중합체 (Vinyl teminated diphenylsiloxane-dimethylsiloxane copolymer), 말단에 비닐기를 갖는 폴리페닐메틸실록산 (Vinyl teminated Polyphenylmethylsiloxane), 말단에 비닐기를 갖는 트리플루오로메틸실록산-디메틸실록산 공중합체 (Vinyl teminated trifluoromethylsiloxane-dimethylsiloxane copolymer), 말단에 비닐기를 갖는 디에틸실록산-디메틸실록산 공중합체 (Vinyl teminated diethylsiloxane-dimethylsiloxane copolymer), 비닐메틸실록산 (Vinylmethylsiloxane), 말단에 모노메타크릴옥시프로필기를 갖는 폴리디메틸실록산 (Monomethacryloyloxypropyl Terminated Polydimethyl siloxane), 말단에 모노비닐기를 가지는 폴리디메틸실록산 (Monovinyl Terminated Polydimethyl siloxane), 또는 말단에 모노알릴기 또는 모노트리메틸실록시기를 갖는 폴리에틸렌 옥사이드 (Monoallyl-mono trimethylsiloxyl terminated polyethylene oxide)인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 13】

제 9항 또는 제 10항에 있어서, 상기 반도체 나노결정은 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, GaN, GaP, GaAs, InP 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 14】

제 9항 또는 제 10항에 있어서, 상기 반도체 나노결정이 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, GaN, GaP, GaAs 및 InP로 이루어진 군으로부터 선택된 2 이상의 화합물의 혼합물인 경우, 단순 혼합물로 존재하거나, 각 화합물들의 결정구조가 부분적으로 나누어져 동일 입자내에 존재하거나, 혹은 합금 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 15】

i) 제 1항 또는 제 2항의 반도체 나노결정 혹은 제 9항 또는 제 10항의 조성물로부터 반도체 나노결정의 필름을 수득하는 단계; ii) 상기 필름을 전자기파에 선택적으로 노광하는 단계; 및 iii) 노광된 필름을 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 나노결정의 패터닝 방법.

【청구항 16】

제 15항에 있어서, i) 단계에서 수득한 필름을, ii) 단계의 노광 전, 30 내지 100℃의 온도에서 건조하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 17】

제 15항에 있어서, i) 단계에서 상기 필름은 제 1항 또는 제 2항에 따른 반도체 나노결정 또는 제 9항에 따른 조성물을 유기용매에 분산시키고, 상기 분산액을 스핀코팅 (spin

coating), 딥 코팅 (dip coating), 스프레이 코팅 (spray coating), 또는 블레이드 코팅 (blade coating)법으로 기판에 코팅하여 수득하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 18】

제 17항에 있어서, 상기 유기용매는 아세토페논계, 벤조인계, 벤조페논계, 및 티옥산톤계 광개시제로 이루어진 군으로부터 선택된 광개시제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 19】

제 15항에 있어서, ii) 단계의 선택적 노광 처리는 정해진 패턴을 가진 포토마스크 하에서 50 mJ/cm² 내지 850 mJ/cm² 의 노광량으로 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 20】

제 15항에 있어서, ii) 노광시 파장은 200 nm 내지 500nm 의 범위이고, 에너지는 100 내지 800W 정도인 광원을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 21】

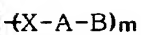
제 15항에 있어서, iii) 단계의 현상은 유기용매, 약산 혹은 약염기 용액, 또는 물을 사용하는 것을 특징으로 하는 화합물 반도체 나노결정의 패턴화 방법.

【청구항 22】

한 쌍의 전극사이에 유·무기 혼합물을 포함하는 전기발광소자에 있어서, 상기 발광소자의 발광층에 제 8항에 따른 방법으로 수득한 반도체 나노결정 패턴을 포함한 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

【도면】

【도 1】



X: $-\text{COO}$, $-\text{S}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$ 등

A: $-(\text{CR}_2)_n-$, $-(\text{CR}_2)_n-\text{COO}-$, $-(\text{CR}_2)_n-\text{NHCO}-$, $-(\text{CR}_2)_n-\text{OCO}-$, $-(\text{CR}_2)_n-\text{O}-$,

$-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_2-$ 등 [이 때, R은 수소이거나, 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, n은 0

또는 1 이상의 정수임]

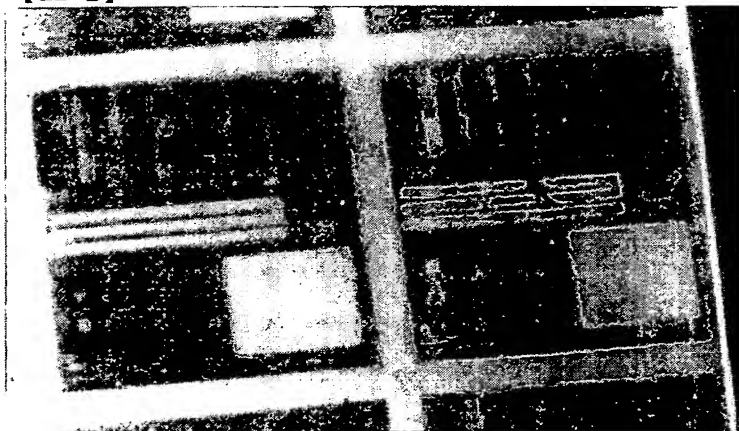
B: $-\text{CR}_1=\text{CR}_2\text{R}_3$ [이 때, R₁은 H, $-\text{COOH}$, 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 할로겐기,

할로겐화 알킬기 등이고, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로, H, 탄소수 1 내지 30의 알킬,

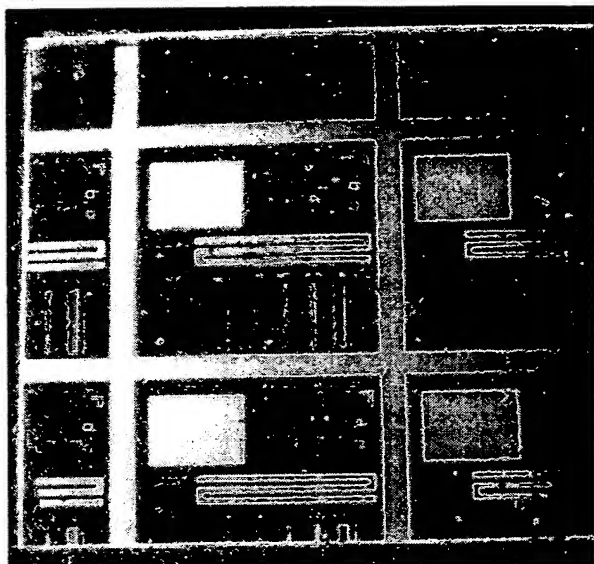
$-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, 할로겐기, 1 이상의 탄소-탄소 이중결합을 포함한 불포화 지방족 탄화수소

기, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_2-$ (여기서, R'는 할로겐, 니트로, 히드록시 등) 등임]

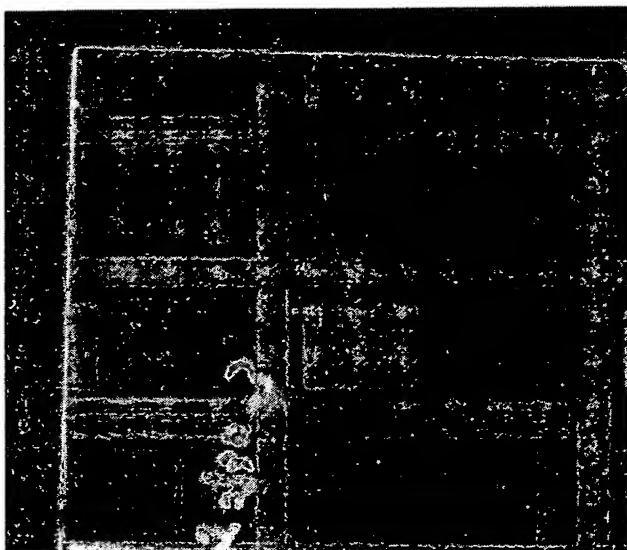
【도 2】



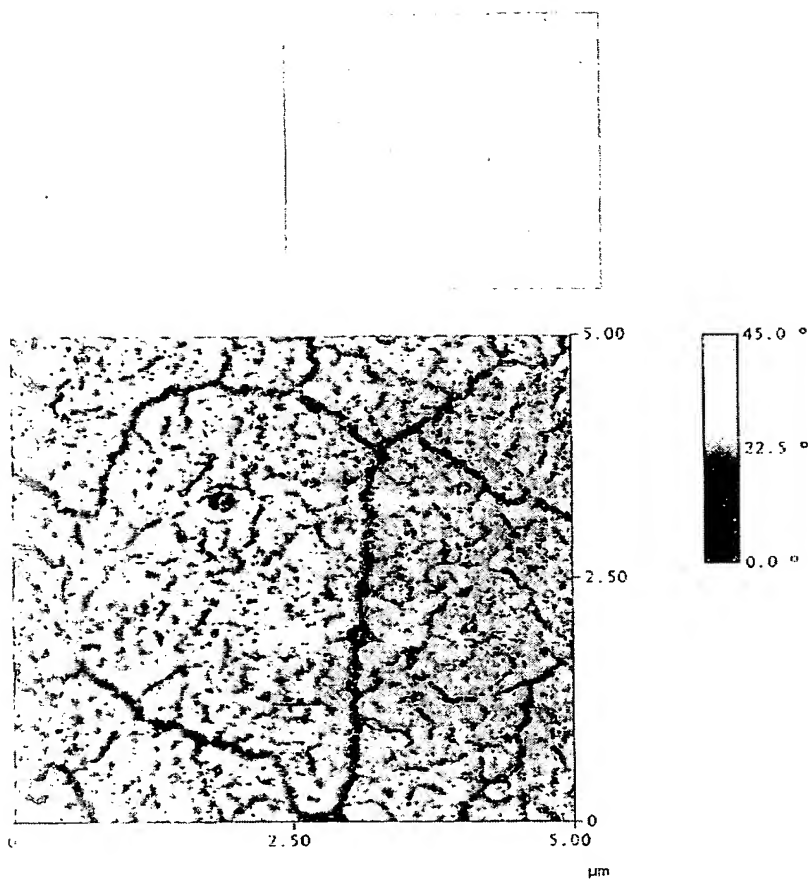
【도 3】



【도 4】



【도 5】



【도 6】

